

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 04-311570

(43)Date of publication of application : 04.11.1992

(51)Int.Cl.

C23C 16/44  
B01J 19/00

(21)Application number : 03-077786

(71)Applicant : CENTRAL GLASS CO LTD

(22)Date of filing : 10.04.1991

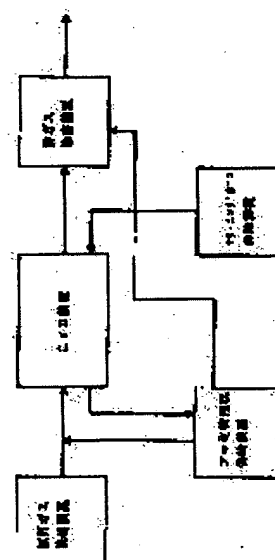
(72)Inventor : KIDA YASUSHI  
MOROI SHIRO  
KOBAYASHI YOSHIYUKI  
MORI ISAMU

## (54) FILM FORMING DEVICE PROVIDED WITH DEPOSIT RECOVERING DEVICE

## (57)Abstract:

PURPOSE: To highly economically and efficiently perform CVD in the film forming device by CVD using metal fluorides as the raw material by cleaning off the deposit in the CVD device, recovering and reusing the generated fluorides.

CONSTITUTION: The metal fluorides (WF<sub>6</sub>, etc.) as the raw material hydrogen, hydrocarbons, etc., are supplied to a CVD device from a raw gas feeder to form a film, and the fluorides, etc., in the waste gas are absorbed in a waste gas cleaning device. At this time, a cleaning gas feeder is connected to the CVD device through a pipeline, cleaning gases (F<sub>2</sub> gas, ClF<sub>3</sub> gas) are sent to the CVD device or the waste gas cleaning device to clean off the deposit. The deposit is converted to the fluoride by the cleaning gas, and the fluoride is introduced into a fluoride recovering and supplying device, stored and then used as the raw gas.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平4-311570

(43) 公開日 平成4年(1992)11月4日

(51) Int.Cl.<sup>5</sup>

C 2 3 C 16/44

B 0 1 J 19/00

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

7325-4K

L 6345-4G

審査請求 未請求 請求項の数1(全 5 頁)

(21) 出願番号 特願平3-77786

(22) 出願日 平成3年(1991)4月10日

(71) 出願人 000002200

セントラル硝子株式会社

山口県宇部市大字沖宇部5253番地

(72) 発明者 喜田 康

山口県宇部市大字沖宇部5253番地 セント

ラル硝子株式会社宇部研究所内

(72) 発明者 師井 史郎

山口県宇部市大字沖宇部5253番地 セント

ラル硝子株式会社宇部研究所内

(72) 発明者 小林 義幸

山口県宇部市大字沖宇部5253番地 セント

ラル硝子株式会社宇部研究所内

(74) 代理人 弁理士 坂本 栄一

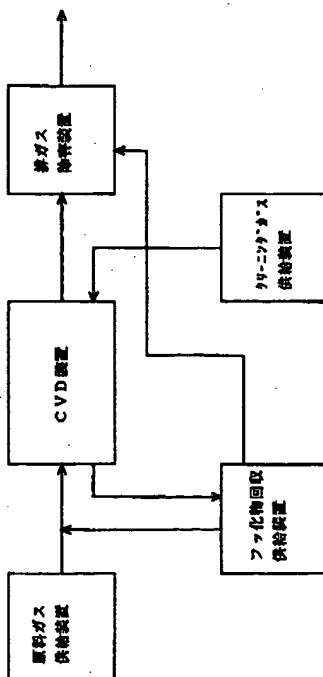
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 堆積物回収装置を備えた成膜装置

(57) 【要約】

【目的】 金属フッ化物を原料とするCVD法による成膜装置において、目的物以外の場所に堆積するCVD装置内の堆積物をクリーニング処理すると同時に、生成するフッ化物を回収して再使用する装置を提供する。

【構成】 金属フッ化物を原料とするCVD法による金属またはその化合物の成膜装置において、原料ガス供給装置、CVD装置、排ガス除害装置を備え、さらにCVD装置と接続した配管を有するクリーニングガス供給装置およびフッ化物回収装置を具備したことを特徴とする堆積物回収装置を備えた成膜装置。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 金属フッ化物を原料とするCVD法による金属またはその化合物の成膜装置において、原料ガス供給装置、CVD装置、排ガス除害装置を備え、さらにCVD装置と接続した配管を有するクリーニングガス供給装置およびフッ化物回収供給装置を具備したことを特徴とする堆積物回収装置を備えた成膜装置

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、極めて高純度の金属またはその化合物の膜あるいは板状体を得ることのできる金属フッ化物を原料としたCVD法による成膜装置において、目的物以外のCVD装置内の堆積物をフッ素ガス（以下、F<sub>2</sub>ガスと略記する。）またはClF<sub>3</sub>ガスによりクリーニングし、さらに前記反応により得られたフッ化物ガスを回収し、再度原料ガスとして使用する方法に関する。

## 【0002】

【従来技術とその問題点】 従来、タングステン(W)、モリブデン(Mo)、レニウム(Re)、イリジウム(Ir)等のフッ化物をCVD法に還元熱分解することにより金属またはその化合物膜や金属板状体を得る方法（特開昭59-123765号等）は、高純度の金属膜を得る方法として極めて有用であり、IC等の導電線の作成や耐食耐磨耗性材料の製造等に広く使用されている。

【0003】 また、炭化水素、窒化物等のガスと反応させることにより炭化物、窒化物を製造する方法も知られている（特開昭61-84375号、特開昭61-157681号等）。しかし、目的の場所以外に析出した前記の金属またはその化合物をCVD装置より取り出すためには装置を分解せねばならず、生産の効率からいっても問題である。また前記金属でも、特にRe、Ir等は高価であるため、そのまま廃棄するのは経済的でない。

## 【0004】

【問題点を解決するための手段】 本発明者らはかかる問題点に鑑み、鋭意検討した結果、CVD装置内に析出した金属またはその化合物を、もう一度F<sub>2</sub>ガスまたはClF<sub>3</sub>ガスと接触させることによりフッ化物に変換し、冷却装置で容器内に回収した後、これを原料ガスとして再度使用するようにした装置を完成し、本発明に到達したものである。

【0005】 すなわち本発明は、金属フッ化物を原料とするCVD法による金属またはその化合物の成膜装置において、原料ガス供給装置、CVD装置、排ガス除害装置を備え、さらにCVD装置と接続した配管を有するクリーニングガス供給装置およびフッ化物回収供給装置を具備したことを特徴とする堆積物回収装置を備えた成膜装置を提供するものである。

【0006】 本発明の装置の概念図の一例を図1に示す。まず、本発明の装置で使用する原料ガスとしては、

WF<sub>6</sub>、MoF<sub>6</sub>、ReF<sub>6</sub>、IrF<sub>6</sub>等であり、前記ガスに水素、炭化水素、アンモニア、アミン化合物等を添加、混合してCVD装置内で加熱し、前記フッ化物に対応する金属やその炭化物、窒化物の膜または板状体を析出させる。

【0007】 CVD装置としては、その加熱方式として抵抗加熱式、高周波誘導加熱式、赤外線ランプ加熱式等があり、上記加熱方式に対してそれぞれホットプレート型、炉心型のものがあるが、装置自体が完全に密閉された系のものであればいずれも本発明で使用できる。

【0008】 上記の装置では目的とする場所以外にも、装置内の色々な場所や配管等に膜状物や粉状物が堆積し、これらを取り除くためには装置を解体してクリーニングの作業を行わなければならない、操作が中断されるだけでなく、完全に除去することが難しく、不純物混入の原因になったりする。また、Re、Irのように高価な金属は、そのまま廃棄すれば金属の利用率が低くなるため、製造原価上昇の大きな原因となる。

【0009】 本発明では、これらの装置に付着した金属またはそれらの化合物を、装置を解体することなくF<sub>2</sub>ガスまたはClF<sub>3</sub>ガス等のクリーニングガスによりクリーニング処理し、さらにクリーニング処理により得られたフッ化物を冷却することにより他のガスと分離して凝縮させ、再度このガスをCVDの原料ガスとして使用するものである。

【0010】 従って、本発明の原料供給装置は、前記したWF<sub>6</sub>、MoF<sub>6</sub>、ReF<sub>6</sub>、IrF<sub>6</sub>等のガスを貯蔵したボンベとこのガスを供給するための流量制御装置、および前記ガスに混合する水素やメタン、エタン、プロパン、ベンゼン等の炭化水素あるいはアンモニア、ジメチルアミン等の窒素化合物のボンベとこのガスを供給するための流量制御装置からなる。これらのガスはCVD装置に導入される前に配管中で混合するか、場合によっては別々にCVD装置に導入され装置の中で混合される。

【0011】 これらの混合ガスは、CVD装置内で加熱され、それぞれの反応に従ってW、Mo、Re、Irの金属やその炭化物、窒化物等の膜または板状体が生成する。その際、CVD装置内やその後の配管にも、その部分の温度や雰囲気により、前記金属やその炭化物、窒化物等の膜や粉末が堆積する。

【0012】 CVD装置を出た排ガスは、排ガス除害装置によりフッ化物、塩化物等は吸収され、その他のガスは排出される。排ガス除害装置は、ナトリウム、カリウム、カルシウム、マグネシウム等のアルカリ金属またはアルカリ土類金属の酸化物または水酸化物の溶液層および/または固体状物の充填層を通すことにより、吸収、固定化される。

【0013】 必要によっては、活性炭、ゼオライト等の吸収剤を前記層の後に設けると、場合によっては前記層を通過する微量のフッ化物や塩化物を完全に除去することができる。

3

【0014】次に、堆積物をクリーニングするためのガスを供給するクリーニングガス供給装置であるが、この装置も原料ガス供給装置と同じくクリーニングガスである $F_2$ ガスおよび $ClF_3$ ガスを貯蔵するボンベと流量制御装置からなる。

【0015】クリーニングガス供給装置よりでた配管は、CVD装置に接続されており、これによりクリーニングガスがCVD装置または排ガス除害装置に通ずる配管に挿入され、クリーニング処理が行われる。

【0016】クリーニング処理を行うためには、いずれの堆積物に対しても100～400℃の温度に加熱する必要がある。CVD装置では、CVDを行うため当然温度制御装置の付いた加熱装置が必要であり、この加熱装置によりクリーニングを行う際、上記した温度に設定すればよい。また、排ガス除害装置に通ずる配管も、堆積物が付着した場合を考え、加熱装置を設けておくのが好ましい。

【0017】CVD装置や加熱する配管は、CVDの原料ガスやクリーニングガスが加熱された状態で接触するので、Ni、モネル等の耐腐食性材料を使用するのが好ましい。

【0018】CVD装置では、前記した各金属はクリーニングガスによりフッ化物に変換されてフッ化物回収供給装置に導入される。フッ化物回収供給装置では、導入されたフッ化物ガスを冷媒により冷却、凝集させることにより、ボンベ中に貯蔵する。この場合、一旦トラップによりトラップ中に凝集、固化させ、雰囲気ガスを一旦排気した後、貯蔵用のボンベに再度凝集、貯蔵される。トラップの際の温度は、 $WF_6$ の場合は0℃以下、 $MoF_6$ 、 $ReF_6$ 、 $IrF_6$ の場合は0℃に冷却すれば充分である。

【0019】次に堆積物が炭化物、窒化物の場合であるが、この場合は各金属のフッ化物と同時にフッ化炭素、フッ化窒素も生成するので、前記フッ化炭素またはフッ化窒素を各金属のフッ化物と分離する必要がある。しかし、フッ化炭素、フッ化窒素は上記した金属フッ化物に比較して沸点が低いので、0～-30℃程度の温度で冷却すれば、金属フッ化物のみをトラップできる。その後の操作は、金属フッ化物のみを凝集させる場合と同様である。また、トラップを通過したフッ化炭素、フッ化窒素は排ガス除害装置により除害される。

【0020】このようにして貯蔵されたフッ化物は、原料ガス供給装置と同様の装置によりフッ化物ガスを供給し、他の水素、炭化水素、窒化物ガス等は原料ガス供給装置より供給、前記ガスと混合することにより所望の膜または板状体を作成することができる。

【0021】上述したような本発明の装置を使用することにより、CVD装置や排ガス除害装置に接続された配管中に堆積した不要な堆積物をクリーニングすることができ、得られたフッ化物を再度原料ガスとして使用することができるため、極めて経済的、効率的にCVDの作

4

業を行うことができるものである。

【0022】

【実施例】以下、本発明を実施例により具体的に説明するが、本発明はかかる実施例により限定されるものではない。

【0023】実施例1

原料ガスとして $WF_6$ を使用し、このガスに水素ガスを $WF_6 : H_2$  (モル比) = 1 : 7になるように混合し、CVD装置に導入した。

【0024】CVD装置は、50mmφ×300mm Lのニッケル製管状炉に温度制御装置付きのヒーターを備え、炉の中心に30×30×2mmのNi製の基板を置いたものである。全流量は1.2L/min、炉の温度を450℃に設定し、圧力760Torrで3時間反応を行い、30×30×0.6mmのWの板状体を得た。

【0025】板状体を取り出す際、管状炉の内部を観察したところ、表面に膜状物や粉状物が堆積していることがわかった。板状体を取り出し、管状炉を再び密閉した後真空排気し、さらに窒素ガスにより系内を置換、排気した後、フッ素ガス(400cc/min)および窒素ガス(1.6L/min)を混合ガスとして導入し、250℃でクリーニング処理を行った。

【0026】クリーニング処理したガスは、フッ化物回収装置に導入し、-20℃の冷媒を充填したトラップにより $WF_6$ を凝集、固化させた。次に、雰囲気ガスを真空排気した後、同様に貯蔵用のボンベを-70℃に冷却し、反対にトラップ層を20℃に加熱することにより、貯蔵用ボンベに凝集させた。この時に得られた $WF_6$ は、280gであった。

【0027】成膜工程を経た排ガスまたはクリーニング処理後にトラップを出た排ガスは、内径400mm、高さ900mmの固定床反応器とその後段に内径50mm、高さ50mmの吸着剤充填層を有する排ガス除害装置に導入された。固定床反応器にはソーダライム75kgを充填し、吸着剤としては活性炭200gを充填した。

【0028】前記した装置での処理により、ハロゲンガス、ハロゲン化ガスは吸収、固定され、除害処理された。

実施例2

原料ガスとして $MoF_6$ を使用し、このガスに水素ガスを $MoF_6 : H_2$  (モル比) = 1 : 7になるように混合し、CVD装置に導入した。

【0029】CVD装置は、実施例1と同じものである。全流量は1.2L/min、炉の温度を550℃に設定し、圧力760Torrで3時間反応を行い、30×30×0.6mmのMoの板状体を得た。

【0030】板状体を取り出す際、管状炉の内部を観察したところ、表面に膜状物や粉状物が堆積していることがわかった。板状体を取り出し、管状炉を再び密閉した後真空排気し、さらに窒素ガスにより系内を置換、排気

した後、 $\text{ClF}_3$  ガス(400cc/min) および窒素ガス(1.6L/min)を混合ガスとして導入し、300℃でクリーニング処理を行った。

【0031】クリーニング処理したガスは、フッ化物回収装置に導入され、0℃の冷媒を充填したトラップにより $\text{MoF}_6$ を凝集、固化させた。次に、雰囲気ガスを真空排気した後、同様に貯蔵用のポンペを-70℃に冷却し、反対にトラップ層を50℃に加熱することにより、貯蔵ポンペに凝集させた。この時に得られた $\text{MoF}_6$ は、180gであった。

【0032】成膜工程を経た排ガスまたはクリーニング処理後にトラップを出た排ガスは、実施例1と同様の方法で除害した。

#### 実施例3

原料ガスとして $\text{ReF}_6$ を使用し、このガスに水素ガスを $\text{ReF}_6 : \text{H}_2$  (モル比) = 1 : 7になるように混合し、CVD装置に導入した。

【0033】CVD装置は、黒鉛基板を使用した他は実施例1と同じものである。全流量は1L/min、炉の温度を500℃に設定し、圧力20Torrで3時間反応を行い、30×30×0.3mmのReの板状体を得た。

【0034】板状体を取り出す際、管状炉の内部を観察したところ、表面に膜状物や粉状物が堆積していることがわかった。板状体を取り出し、管状炉を再び密閉した後真空排気し、さらに窒素ガスにより系内を置換、排気した後、フッ素ガス(400cc/min) および窒素ガス(1.6L/min)を混合ガスとして導入し、300℃でクリーニング処理を行った。

【0035】クリーニング処理したガスは、フッ化物回収装置に導入され、0℃の冷媒を充填したトラップにより $\text{ReF}_6$ を凝集、固化させた。次に、雰囲気ガスを真空排気した後、同様に貯蔵用のポンペを-70℃に冷却し、反対にトラップ層を70℃に加熱することにより、貯蔵ポンペに凝集させた。この時に得られた $\text{ReF}_6$ は、220gであった。

【0036】成膜工程を経た排ガスまたはクリーニング処理後にトラップを出た排ガスは、実施例1と同様の方

法で除害した。

#### 実施例4

原料ガスとして $\text{WF}_6$ を使用し、このガスにベンゼンおよび水素を加え、そのモル比を $\text{WF}_6 : \text{ベンゼン} : \text{水素} = 2 : 1 : 30$ になるように混合し、CVD装置に導入した。

【0037】CVD装置は、実施例1と同じものである。全流量は2.5L/min、炉の温度を500℃に設定し、3時間反応を行い、ニッケル基板上に0.6mmのWC膜を得た。

【0038】基板を取り出す際、管状炉の内部を観察したところ、表面に膜状物や粉状物が堆積していることがわかった。板状体を取り出し、管状炉を再び密閉した後真空排気し、さらに窒素ガスにより系内を置換、排気した後、フッ素ガス(400cc/min) および窒素ガス(1.6L/min)を混合ガスとして導入し、300℃でクリーニング処理を行った。

【0039】クリーニング処理したガスは、フッ化物回収装置に導入され、0℃の冷媒を充填したトラップにより $\text{WF}_6$ を凝集、固化させた。次に、雰囲気ガスを真空排気した後、同様に貯蔵用のポンペを-70℃に冷却し、反対にトラップ層を70℃に加熱することにより、貯蔵ポンペに凝集させた。この時に得られた $\text{WF}_6$ は、280gであった。

【0040】成膜工程を経た排ガスまたはクリーニング処理後にトラップを出た排ガスは、実施例1と同様の方法で除害した。

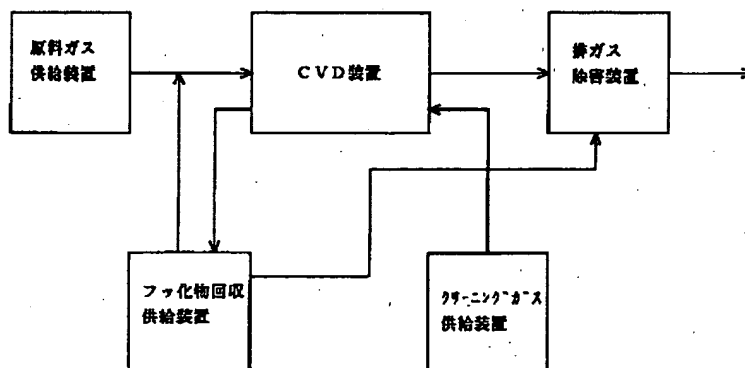
#### 【0041】

【発明の効果】本発明の装置を使用することにより、CVD装置や排ガス除害装置接続された配管中に堆積した不要な堆積物をクリーニングすることができ、得られたフッ化物を再度原料ガスとして使用することができるため、極めて経済的、効率的にCVDの作業を行うことができるものである。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の堆積物回収装置を備えた成膜装置の一例の概念図を示す。

【図1】



---

フロントページの続き

(72)発明者 毛利 勇  
山口県宇部市大字沖宇部5253番地 セント  
ラル硝子株式会社宇部研究所内

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**